

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345123

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

C09J 7/02  
B29D 7/01  
B32B 27/00  
B32B 27/30  
B32B 31/24  
B32B 31/30  
C08F 4/06  
C08F 4/40  
C08F220/12  
C08F220/32  
C08J 5/18  
C08J 7/00  
C08L 23/02

(21)Application number : 11-161053

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 08.06.1999

(72)Inventor : SUZUKI KIHACHI  
SHINNO TAKUYA  
YAMAMOTO MICHIHARU

### ~~(54) NON-SILICONE-BASED PEELABLE SUBSTRATE AND ITS PRODUCTION~~

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a non-silicone-based peelable substrate excellent in peelable properties to an adhesive surface, hardly causing problems such as electric contact defect caused by a silicone, and capable of leaving a large remaining adhesive force of the pressure-sensitive adhesive face after the peeling.

SOLUTION: A film is formed by extruding a polyolefin-based resin composition comprising an acrylic copolymer having a long chain structural unit of the formula [CH<sub>2</sub>-C(R<sub>1</sub>) COOR<sub>2</sub>] (R<sub>1</sub> is H or methyl; R<sub>2</sub> is a 12-22C long chain alkyl) and an epoxy group-containing structural unit of the formula [CH<sub>2</sub>-C(R<sub>3</sub>) COOR<sub>4</sub>] (R<sub>3</sub> is H or methyl; R<sub>4</sub> is an alkyl having an epoxy group), and the obtained film is hardened by irradiating the acrylic copolymer at the surface part of the film with an ionizing radiation to provide the objective non-silicone- based peelable substrate.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-345123

(P2000-345123A)

(43)公開日 平成12年12月12日(2000. 12. 12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 9 J	7/02	C 0 9 J	7/02 Z 4 F 0 7 1
B 2 9 D	7/01	B 2 9 D	7/01 4 F 0 7 3
B 3 2 B	27/00	B 3 2 B	27/00 L 4 F 1 0 0
	27/30		27/30 A 4 F 2 1 3
	31/24		31/24 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-161053

(22)出願日 平成11年6月8日(1999. 6. 8)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 鈴木 喜八

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 新野 卓哉

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 称▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非シリコーン系剥離性基材とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 粘着面に対する剥離性能にすぐれ、かつシリコーンによる電気接点不良などの問題がなく、しかも剥離後の粘着面の残留接着力の大きい非シリコーン系剥離性基材の製造方法を提供する。

【解決手段】 式(1);  $-[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^1) \text{COOR}^2] -$  (式中、 $\text{R}^1$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数12~22の長鎖アルキル基である)で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2);  $-[\text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^3) \text{COOR}^4] -$  (式中、 $\text{R}^3$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$ はエポキシ基を含有するアルキル基である)で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を含ませたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて押出成形フィルムを得たのち、フィルム表面部の上記アクリル系共重合体を電離性放射線を照射して硬化させることにより、非シリコーン系剥離性基材を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を含ませたポリオレフィン系樹脂組成物の押出成形フィルムまたはこれと他種基材とのラミネート体からなる非シリコン系剥離性基材。

【請求項2】 アクリル系共重合体は、式(1)で表される長鎖アルキル基含有構造単位と式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位のほかに、式(3)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^5\text{)CN]}-$ （式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、 $\text{CN}$ はニトリル基である）で表されるニトリル基含有構造単位を有する請求項1に記載の非シリコン系剥離性基材。

【請求項3】 アクリル系共重合体は、式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位を共重合体分子鎖の末端または末端近傍部に有する請求項1または2に記載の非シリコン系剥離性基材。

【請求項4】 アクリル系共重合体は、ポリオレフィン系樹脂組成物におけるポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.1～50重量部である請求項1～3のいずれかに記載の非シリコン系剥離性基材。

【請求項5】 式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を含ませたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて押出成形フィルムを得たのち、フィルム表面部の上記アクリル系共重合体を電離性放射線を照射して硬化させることを特徴とする非シリコン系剥離性基材の製造方法。

【請求項6】 ポリオレフィン系樹脂組成物中に、アクリル系共重合体とともに、オニウム塩系硬化触媒を配合して、押出成形フィルムを得る請求項5に記載の非シリコン系剥離性基材の製造方法。

【請求項7】 押出成形フィルムを得たのち、電離性放射線を照射して硬化させる前または後に、他種基材とのラミネート体とする請求項5または6に記載の非シリコン系剥離性基材の製造方法。

【請求項8】 アクリル系共重合体を得るにあたり、式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有単量体

と、式(2A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^3\text{)COOR}^4$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有単量体を含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合することにより、アクリル系共重合体を得る請求項5～7のいずれかに記載の非シリコン系剥離性基材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非シリコン系剥離性基材とその製造方法、詳しくは、ポリオレフィン系樹脂組成物の押出成形フィルムまたはこれと他種基材とのラミネート体からなる非シリコン系剥離性基材とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンフィルムは、物理的および化学的物性のバランスの良さより、またフィルム成形性の容易さより、これ単体または他種基材とのラミネート体として、粘着テープ用基材として利用されている。また、上記単体やラミネート体からなる別の利用形態として、ポリオレフィン系樹脂組成物中に、剥離剤としてシリコン化合物、フッ素化合物、長鎖アルキル化合物、合成ワックスなどを含ませて、フィルム成形することにより、フィルム自体に剥離機能を持たせるようにした、いわゆる剥離性基材とすることも知られている。

【0003】このような剥離性基材のひとつとして、特開平5-140346号公報には、熱可塑性樹脂としてのポリオレフィン系樹脂にオルガノシロキサンを含ませて、これを押出成形してフィルム化したのち、フィルム表面にブリードしてくるオルガノシロキサンを放射線の照射により硬化処理して、フィルム表面に固定させ、これにより被着体（粘着テープなどの粘着面）へのオルガノシロキサンの移行を防ぐようにした、シリコン系剥離性基材が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、上記従来のシリコン系剥離性基材は、粘着面に対する剥離性能にすぐれているが、基材表面（フィルム表面）に硬化反応に関与しない未反応のオルガノシロキサンが微量存在し、これが粘着面に移行する結果、この粘着テープを近年の高集積度の電子部品用途に使用した場合に、電気接点不良などの問題を生じることがあり、上記用途への適用が制限されていた。

【0005】本発明は、上記の事情に照らし、粘着面に対する剥離性能にすぐれ、かつシリコンによる電気接点不良などの問題がなく、また剥離後の粘着面の残留接着力の大きい非シリコン系剥離性基材を得ることを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的

を達成するため、鋭意検討した結果、ポリオレフィン系樹脂組成物中に、シリコン化合物以外の剥離剤として、剥離性能に寄与する長鎖アルキル基とともに、硬化反応に関与するエポキシ基を持つ特定のアクリル系共重合体を含ませることにより、これを押出成形してフィルム化し、これに電離性放射線を照射して硬化処理したときに、粘着面に対する剥離性能にすぐれるとともに、シリコンによる電気接点不良などの問題が本質的になく、しかも、上記の硬化処理によつて上記のアクリル系共重合体がフィルム表面に強く固定されて粘着面への移行が阻止される結果、剥離後の粘着面の残留接着力の大きい、非シリコン系剥離性基材が得られることを見出した。

【0007】本発明は、上記知見をもとにして、完成されたものであり、式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を含ませたポリオレフィン系樹脂組成物の押出成形フィルムまたはこれと他種基材とのラミネート体からなる非シリコン系剥離性基材（請求項1～4）に係るものである。

【0008】また、本発明は、上記非シリコン系剥離性基材の製法として、式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを有するアクリル系共重合体を含ませたポリオレフィン系樹脂組成物を用いて押出成形フィルムを得たのち、フィルム表面部の上記アクリル系共重合体を電離性放射線を照射して硬化させることを特徴とする非シリコン系剥離性基材の製造方法（請求項5～7）に係るものである。

【0009】さらに、本発明は、上記のアクリル系共重合体を得るにあたり、式(1A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^1\text{)COOR}^2$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有単量体と、式(2A)； $\text{CH}_2=\text{C(R}^3\text{)COOR}^4$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有単量体を含む単量体混合物を、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合することにより、アクリル系共重合体を得る上記構成の非シリコン系剥離性基材の製造方法

（請求項8）に係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるアクリル系共重合体は、式(1)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^1\text{)COOR}^2\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基含有構造単位と、式(2)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^3\text{)COOR}^4\text{]}-$ （式中、 $\text{R}^3$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^4$  はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基含有構造単位とを必須成分として有してなり、必要により、式(3)； $-\text{[CH}_2-\text{C(R}^5\text{)CN]}-$ （式中、 $\text{R}^5$  は水素またはメチル基、 $\text{CN}$ はニトリル基である）で表されるニトリル基含有構造単位を有するものである。このようなアクリル系共重合体は、公知の種々の方法で合成できるが、とくに無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性の問題を生じることなく、工程上も有利に実施できる、リビングラジカル重合法により、合成するのが望ましい。

【0011】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、“Radical Polymerization Yielding Polymers with  $M_w/M_n \sim 1.05$  by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization” Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、

(2) Matyjasewskiらによる報告、“Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$  Redox Process” Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 PCT/US96/03302, International Publication No. WO96/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、“Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate” Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0012】本発明者らは、このようなリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤として遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を用いて、長鎖アルキル基含有単量体とエポキシ基含有単量体とを含む単量体混合物を、リビングラジカル重合させることにより、上記単量体混合物の共重合体からなる、分子内に剥離性能に寄与する長鎖アルキル基と硬化反応に関与するエポキシ基を有するアクリル系共重合体、つまり、式(1)で表される長鎖アルキル基含有構造単位と式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位とを必須成分として有するアクリル系共重合体を容易に生成できること、とくに上記の単量体混合物の重合順序を適宜設定することにより、上記各単量体がブロック的に重合した上記構成のアクリル系共重合体を容易に生成できることを見出した。

【0013】上記の遷移金属としては、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{V}$ または $\text{Ni}$ があり、通常、これら金属のハ

ロゲン化物（塩化物、臭化物など）の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心にして配位して錯体を形成するものであつて、ビピリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 $Cu^{+1}$ -ビピリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0014】また、上記の重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸誘導体、塩化（または臭化）1-フェニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸メチル、2-ブロモ（またはクロロ）プロピオン酸エチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ（またはクロロ）-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化（または臭化）1-フェニルエチル、エチレンビス（2-ブロモ-2-メチルプロピオネート）などを挙げることができる。

【0015】さらに、上記の単量体混合物としては、長鎖アルキル基含有単量体を主成分とし、これにエポキシ基含有単量体と必要によりニトリル基含有単量体やこれ以外の改質用単量体として、アルキル基の炭素数が12未満である（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド、マレイン酸のモノまたはジエステル、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルモルホリンなどの各種の単量体を含ませた混合物が用いられる。

【0016】長鎖アルキル基含有単量体は、式(1A)： $CH_2=C(R^1)COOR^2$ （式中、 $R^1$ は水素またはメチル基、 $R^2$ は炭素数12～22の長鎖アルキル基である）で表される長鎖アルキル基を持つ（メタ）アクリル酸アルキルエステルで、たとえば、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ミリスチル、（メタ）アクリル酸バルミチル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどが用いられる。このような長鎖アルキル基含有単量体の使用量としては、単量体混合物中、30重量%以上、通常は50～99.99重量%、好ましくは60～99.9重量%であるのがよく、少なすぎると剥離性能が悪くなる。

【0017】エポキシ基含有単量体は、式(2A)： $CH_2=C(R^3)COOR^4$ （式中、 $R^3$ は水素またはメチル基、 $R^4$ はエポキシ基を含有するアルキル基である）で表されるエポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。具体的には、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、6-メチル-3,4-エポキシシクロヘ

キシルメチル（メタ）アクリレートなどがある。使用量としては、単量体混合物中、40～0.01重量%、好ましくは4～0.1重量%であるのがよく、少なすぎると硬化不十分となり、また多すぎると剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランスをとりにくい。

【0018】ニトリル基含有単量体は、式(3A)： $CH_2=C(R^5)CN$ （式中、 $R^5$ は水素またはメチル基、CNはニトリル基である）で表される単量体、すなわち、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルである。この単量体を使用すると、得られるアクリル系共重合体の凝集性が増大するためか、剥離性基材の耐熱性を向上させることができる。使用量は、前記したこれ以外の改質用単量体との合計量が、単量体混合物中、70重量%未満、好ましくは40重量%以下となるようにするのがよい。多すぎると剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランスをとりにくくなるなどの問題を生じやすい。

【0019】リビングラジカル重合において、重合開始剤としては、上記の単量体混合物に対して、通常0.01～10モル%、好ましくは0.1～2モル%の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01～3モル、好ましくは0.1～1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属（ハロゲン化物などの形態）1モルに対して、通常1～5モル、好ましくは2～3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような割合で使用すると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好結果が得られる。

【0020】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができるし、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量とすることで、環境衛生や安全性などの面で好結果が得られる。また、重合条件は、重合速度や触媒の失活の点より、70～130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1～100時間の重合時間とすればよい。

【0021】このようにして得られるアクリル系共重合体は、既述のとおり、式(1A)で表される長鎖アルキル基含有単量体に由来する式(1)で表される長鎖アルキル基含有構造単位とともに、式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体に由来する式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位を必須成分として有し、必要により、式(3A)で表されるニトリル基含有単量体に由来する式(3)で表されるニトリル基含有構造単位を有し、さらに上記以外の改質用単量体を使用したものでは、これら単量体に由来する構造単位をも有するものである。

【0022】このようなアクリル系共重合体として、とくに好適なものは、上記の式(2)で表されるエポキシ基含有構造単位を共重合体分子鎖の末端または末端近傍部に有するものである。すなわち、前記の式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体の使用により、この単量体の添加時点に応じて共重合体分子鎖の任意位置に上記のエポキシ基含有構造単位を導入できるが、とくに、上記の単量体を重合後期に添加する、つまり重合転化率が80重量%以上に達した時点で添加すると、共重合体分子鎖の停止末端またはその近傍部に上記のエポキシ基含有構造単位を導入でき、本発明に好適なアクリル系共重合体を得ることができる。

【0023】また、上記のリビングラジカル重合に際して、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を使用すると、共重合体分子鎖の開始末端に上記のエポキシ基を導入させることができるので、望ましい。とくに、前記の式(2A)で表されるエポキシ基含有単量体を重合後期に添加して、共重合体分子鎖の停止末端またはその近傍部に上記のエポキシ基含有構造単位を導入する一方、分子内にエポキシ基を有する重合開始剤を用いて、共重合体分子鎖の開始末端にエポキシ基を導入すると、2個のエポキシ基が共重合体分子鎖にテレケリツク的に導入されることになる。このようなアクリル系共重合体によると、これを架橋し硬化させたときに、共重合体分子鎖がより直線状に延長され、架橋間距離のばらつきの小さい均一な架橋ポリマーを生成させ、これが剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とのバランス特性に非常に好結果を与えるため、望ましい。

【0024】上記の分子内にエポキシ基を有する重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含むエステル系またはスチレン系誘導体であつて、その分子内にエポキシ基を有するもので、リビングラジカル重合の進行を阻害するものでない限り、使用することができる。具体的には、2-ブromo(またはクロロ)プロピオン酸グリシジル、2-ブromo(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸グリシジル、2-ブromo(またはクロロ)プロピオン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、2-ブromo(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられる。これらの分子内にエポキシ基を有する重合開始剤は、分子内にエポキシ基を有しない前記の重合開始剤と併用してもよく、この場合、両者の合計量が前記範囲となるようにすればよい。

【0025】本発明において用いられるアクリル系共重合体は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によりポリスチレン換算にて求められる数平均分子量が、通常1,000~500,000、好ましくは1,000~100,000の範囲にあるのがよい。このような数平均分子量の設定は、重合開始剤や単量体混合物の仕込み比率を調整することにより、また上記のリ

ビングラジカル重合における重合条件を適宜選択することにより、容易に行える。

【0026】本発明においては、上記のアクリル系共重合体をポリオレフィン系樹脂に含ませて、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製する。ここで、上記のアクリル系共重合体の使用量としては、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部、より好ましくは1~20重量部とするのがよい。0.1重量部より少ないと、ポリオレフィン系樹脂に対する剥離性能の付与効果が乏しくなり、また50重量部を超えると、上記剥離性能の付与効果が飽和するためコスト的に不利となるし、ポリオレフィン系樹脂本来の特性が損なわれるおそれがあり、いずれも好ましくない。

【0027】本発明において用いられるポリオレフィン系樹脂は、熱可塑性ポリオレフィンとして知られる各種の樹脂を使用でき、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンと少量の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンと少量の他の $\alpha$ -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、これらの混合物などが挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂のうち、密度が0.92~0.96、MFR(Melt Flow Rate)が0.5~5g/10分である低密度~高密度ポリエチレンや、ポリプロピレンなどを使用するのが望ましい。

【0028】このようなポリオレフィン系樹脂組成物は、押出成形フィルムとしたのち電離性放射線を照射して、樹脂組成物中の上記アクリル系共重合体を硬化させるが、この硬化を容易にするため、オニウム塩系硬化触媒を光反応開始剤などとして配合しておくのが望ましい。また、その際、エポキシ基含有化合物や水酸基含有化合物を配合して、硬化反応を促進または制御することもできる。

【0029】オニウム塩系硬化触媒は、 $ArN_2^+Q^-$ 、 $Y_3S^+Q^-$ または $Y_2I^+Q^-$ 〔式中、 $Ar$ はビス(ドデシルフェニル)基などのアリール基、 $Y$ はアルキル基もしくは上記同様のアリール基、 $Q^-$ は $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $Cl$ などの非塩基性かつ求核性の陰イオンである〕で表されるジアゾニウム塩、スルホニウム塩またはヨードニウム塩などが用いられる。配合量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部とするのがよい。過少では硬化性に乏しく、過多となると剥離特性が阻害されるおそれがある。

【0030】エポキシ基含有化合物は、分子内に1個または2個以上のエポキシ基を有する化合物であつて、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサシ

ド、リモネンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジベートなどが挙げられる。水酸基含有化合物は、分子内に2個以上の水酸基を有する化合物であつて、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどが挙げられる。

【0031】本発明においては、このようなポリオレフィン系樹脂組成物を用いて、常法により押出成形して、厚さが通常5~100 $\mu$ mの押出成形フィルムとする。つぎに、フィルム表面部にブリードアウトしてくる上記のアクリル系共重合体を電離性放射線を照射して硬化させる、つまり、上記共重合体に含まれるエポキシ基を利用して架橋硬化させると、粘着シート類の粘着面に対してすぐれた剥離性能を発揮する本発明の非シリコン系剥離性基材が得られる。この剥離性基材は、剥離剤として機能する上記のアクリル系共重合体が非シリコン系であるため、従来のようなシリコンによる電気接点不良などの問題がなく、また上記共重合体が上記の硬化反応によってフィルム表面部に強固に結合されているため、これが粘着シート類の粘着面に移行して、粘着面を汚染させるという心配も少なく、剥離後の粘着面の残留接着力の大きいものとなる。

【0032】なお、上記のアクリル系共重合体の硬化反応に際して、使用する電離性放射線としては、たとえば、電子線、紫外線、X線、 $\gamma$ 線などが挙げられる。これらのうち、電子線を照射する場合は、その照射線量は、通常20メガラッド以下、好ましくは3~10メガラッドとするのがよい。また、紫外線を照射する場合は、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどの紫外線源を用いて、通常20mJ~3J/cm<sup>2</sup>の照射量とするのが望ましい。

【0033】本発明の非シリコン系剥離性基材は、上記構成のポリオレフィン系樹脂組成物よりなる押出成形フィルムの単体からなるもののほか、上記押出成形フィルムと他種基材とのラミネート体とされたものであつてもよい。他種基材としては、坪量が通常30~200g/m<sup>2</sup>のクラフト紙、上質紙、グラシン紙などの紙、厚さが通常10~200 $\mu$ mのポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドなどからなるプラスチックフィルム、坪量が通常5~50g/m<sup>2</sup>の不織布や織布などが用いられる。なお、これらの他種基材は、上記の押出成形フィルムを得たのち、これに電離性放射線を照射して硬化させる前にラミネートするのが望ましいが、場合により上記の硬化後にラミネートしてもよい。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、実施例で用いたアクリル系共重合体(1)~(3)と比較例で用いたアクリル系共重合体(4)は、下記の製造例1~3と比較製造例1により、製造し

たものである。また、以下の実施例および比較例において、部とあるのは重量部を意味する。

#### 【0035】製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート25g(77ミリモル)を入れ、これに2,2'-ビピリジン3g(19.2ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅920mg(6.4ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2mlに希釈したエチレンビス(2-ブプロモ-2-メチルプロピオネート(以下、EBMPという))を1.15g(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で4時間重合した。

【0036】重合率〔ガスクロマトグラフィを用いて、重合開始時の2,2'-ビピリジンに対するオクタデシルアクリレートの面積比率(転化率S<sub>0</sub>)を算出し、重合中の上記面積比率(転化率S<sub>t</sub>)を求めて、1-(転化率S<sub>t</sub>)/(転化率S<sub>0</sub>)で定義される割合〕が80%以上であることを確認したのち、これに3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート4.6g(25ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに12時間加熱した。得られた重合物をトルエンに20重量%程度に希釈して、触媒をろ去し、このトルエン溶液を冷アセトン1リットルに加え、白色沈殿物を得た。最後に、この再沈殿物を乾燥して、アクリル系共重合体(1)を製造した。このアクリル系共重合体(1)は、その数平均分子量〔M<sub>n</sub>〕が9,200、重量平均分子量〔M<sub>w</sub>〕が12,300、ポリマー分散度〔M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>〕が1.34であつた。

#### 【0037】製造例2

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルメタクリレート25g(74ミリモル)を入れ、これに2,2'-ビピリジン1.5g(9.6ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅458mg(3.2ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2mlに希釈した2-ブプロモ-2-メチルプロピオン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチルを885mg(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で2時間重合した。重合率が80%以上であることを確認したのち、これに3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート1.2g(6.4ミリモル)をラバーセプタムから添加し、これをさらに6時間加熱した。以下、製造例1と同様にして、アクリル系共重合体(2)を製造した。このアクリル系共重合体(2)は、そのM<sub>n</sub>が8,400、M<sub>w</sub>が13,900、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が1.66であつた。

#### 【0038】製造例3

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプ

タムを備えた4つ口フラスコに、オクタデシルアクリレート25g(77ミリモル)とアクリロニトリル5g(94ミリモル)を入れ、これに2, 2'-ビピリジン3g(19.2ミリモル)を加えて、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅920mg(6.4ミリモル)を加え、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として酢酸ブチル2mlに希釈したEBMPを1.15g(3.2ミリモル)加えて重合を開始し、窒素気流下、90℃で4時間重合した。重合率が80%以上であることを確認したのち、これに3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート4.6g(25ミリモル)をラバーセプトラムから添加し、これをさらに6時間加熱した。以下、製造例1と同様にして、アクリル系共重合体(3)を製造した。このアクリル系共重合体(3)は、そのMnが10,100、Mwが14,100、Mw/Mnが1.40であつた。

#### 【0039】比較製造例1

製造例1と同じ初期仕込み組成および重合法で合成し、重合途中での3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートの添加を省き、初期仕込み組成のまま、90℃で12時間重合した以外は、製造例1と同様にして、アクリル系重合体(4)を得た。このアクリル系重合体(4)は、そのMnが9,400、Mwが12,200、Mw/Mnが1.30であつた。

#### 【0040】実施例1

低密度ポリエチレン(密度:0.930、MFR:4.0g/10分)100部に、アクリル系共重合体(1)3部、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」(ヨードニウム塩系硬化触媒)0.5部を加え、よく混合して、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。このポリオレフィン系樹脂組成物を、Tダイを装備したホットパッキの押出機を用いて押出成形することにより、厚さが80μmのフィルムを得た。つぎに、この押出成形フィルムの両面側より、無電極紫外線ランプ(FUSION社製)を使用して、紫外線を100mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で照射して、フィルム表面部のアクリル系共重合体(1)を架橋し硬化させることにより、非シリコン系剥

離性基材を作製した。

#### 【0041】実施例2

中密度ポリエチレン(密度:0.940、MFR:2.1g/10分)100部に、アクリル系共重合体(2)10部、東芝シリコン(株)製の「UV-9380C」(ヨードニウム塩系硬化触媒)0.5部を加え、よく混合して、ポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。このポリオレフィン系樹脂組成物を、Tダイを装備したホットパッキの押出機を使用して押出成形することにより、厚さが30μmのフィルムを得た。この押出成形フィルムに、他種基材として、繰り出しロールから供給されるクラフト紙(坪量80g/m<sup>2</sup>)を、圧着ロールを使用して、ラミネートさせた。つぎに、このラミネート体に対して、電子線照射装置〔岩崎電気(株)製の「CB-150」〕を使用して、電子線を5メガラッドの照射量で照射し、フィルム表面部のアクリル系共重合体(2)を架橋し硬化させることにより、非シリコン系剥離性基材を作製した。

#### 【0042】実施例3~10

表1に記載のポリエチレン100部に対して、同表に記載のアクリル系共重合体を同表に記載の配合部数で加え、これにさらに同表に記載のオニウム塩系硬化触媒0.5部を加えるかまたは加えないで、これらをよく混合して、8種のポリオレフィン系樹脂組成物を調製した。この各ポリオレフィン系樹脂組成物を用い、硬化方法(電離性放射線の種類と照射量)を表2に記載のように変更し、同表に記載の他種基材をラミネートするかまたはラミネートしないで、他は実施例1、2と同様にして、8種の非シリコン系剥離性基材を作製した。なお、表1において、ポリエチレンの欄における「低密度PE」は実施例1で使用した低密度ポリエチレンを意味し、「中密度PE」は実施例2で使用した中密度ポリエチレンを意味し、さらに硬化触媒の欄における「TASHFP」はトリアリールスルフォニウムヘキサフルオロフオスフェートを意味する。

#### 【0043】



表1

	ポリエチレン	アクリル系共重合体の種類と部数	硬化触媒
実施例3	低密度PE	アクリル系共重合体(1) (20部)	UV-9380C
実施例4	低密度PE	アクリル系共重合体(2) (10部)	UV-9380C
実施例5	中密度PE	アクリル系共重合体(3) (5部)	UV-9380C
実施例6	中密度PE	アクリル系共重合体(3) (10部)	なし
実施例7	中密度PE	アクリル系共重合体(2) (10部)	なし
実施例8	低密度PE	アクリル系共重合体(2) (3部)	TASHFP
実施例9	低密度PE	アクリル系共重合体(1) (20部)	UV-9380C
実施例10	低密度PE	アクリル系共重合体(1) (3部)	UV-9380C

【0044】

表2

	硬化方法	他種基材
実施例3	紫外線 (照射量:200mJ/cm <sup>2</sup> )	なし
実施例4	紫外線 (照射量:100mJ/cm <sup>2</sup> )	なし
実施例5	紫外線 (照射量:100mJ/cm <sup>2</sup> )	クラフト紙 (坪量:80g/m <sup>2</sup> )
実施例6	電子線 (照射量:3メガラッド)	クラフト紙 (坪量:80g/m <sup>2</sup> )
実施例7	電子線 (照射量:5メガラッド)	上質紙 (坪量:70g/m <sup>2</sup> )
実施例8	紫外線 (照射量:100mJ/cm <sup>2</sup> )	なし
実施例9	紫外線 (照射量:100mJ/cm <sup>2</sup> )	クラフト紙 (坪量:80g/m <sup>2</sup> )
実施例10	紫外線 (照射量:100mJ/cm <sup>2</sup> )	上質紙 (坪量:70g/m <sup>2</sup> )

【0045】比較例1

実施例1で使用した低密度ポリエチレンを、これにアクリル系共重合体および硬化触媒を配合することなく、実施例1と同様に押出成形して、厚さが80μmの押出成形フィルムを得、これを非シリコン系剥離性基材とした。

【0046】比較例2

実施例2で使用した中密度ポリエチレン100部にアクリル系共重合体(4)10部を配合して、ポリオレフィン系樹脂組成物とし、この樹脂組成物を使用して、実施例1と同様に処理して、非シリコン系剥離性基材を作製した。

【0047】上記の実施例1～10および比較例1、2で作製した各非シリコン系剥離性基材について、下記の方法により、粘着面に対する剥離性試験および剥離後の残留接着力試験(粘着面の非汚染性試験)を行った。これらの試験結果は、後記の表3に示されるとおりであった。

【0048】<粘着面に対する剥離性試験>非シリコン系剥離性基材を幅40mm、長さ120mmに切断し、これに幅19mmの市販粘着テープ〔日東電工(株)製「ポリエステルテープNo.31B」〕を重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、粘着テープ上に約1

0g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけた状態で、50℃で3日間放置した。その後、荷重を解き、室温に戻し、引張り試験機により、300mm/分の速度で粘着テープを180°剥離し、その剥離に要する力を測定した。この測定値が大きすぎると、粘着テープの巻き戻し力が大きくなり、巻き戻し作業性が悪くなり、また逆に、上記測定値が小さくなりすぎても、巻き戻し作業性が悪くなる。

【0049】<剥離後の残留接着力試験>ステンレス(SUS-304)板を耐水研磨紙(280番)で十分に研磨し、洗浄した。この研磨洗浄面に、上記の剥離性試験を行ったのちの粘着テープを、重さ2Kgのゴムローラを1往復させて圧着した。室温で30分間放置したのち、300mm/分の速度で180°剥離し、その剥離に要する力を測定し、これを接着力Srとした。また、これとは別に、上記剥離性試験を行う前の粘着テープ、つまり市販粘着テープをそのまま使用して、上記同様にし、接着力Soを測定した。これらの測定値より、剥離後の粘着面の残留接着力を、 $[Sr/So] \times 100$ (%)として、求めた。この値が大きいほど、残留接着力が大であつて、粘着面の非汚染性にすぐれていることを示している。

【0050】

表3

	剥離性試験 (g/19mm幅)	残留接着力試験 (%)
実施例1	75	92
実施例2	52	95
実施例3	34	98
実施例4	62	97
実施例5	63	96
実施例6	70	97
実施例7	75	98
実施例8	82	93
実施例9	40	92
実施例10	54	95
比較例1	135	88
比較例2	60	45

【0051】上記の表3の結果から明らかなように、実施例1～10の非シリコーン系剥離性基材は、いずれも、粘着面に対する剥離性能にすぐれているとともに、剥離後の粘着面の残留接着力が大きいことがわかる。

【0052】これに対し、ポリエチレンフィルムからなる比較例1の非シリコーン系剥離性基材は、粘着面に対する剥離性能に劣り、またポリエチレンにエポキシ基を持たないアクリル系重合体を含ませたフィルムからなる比較例2の非シリコーン系剥離性基材は、剥離後の粘着面の残留接着力に劣り、いずれも、粘着面に対する剥離性能と剥離後の粘着面の残留接着力とともに満足させることができない。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明では、ポリオレフィン系樹脂に剥離剤として剥離性能に寄与する長鎖アルキル基と硬化反応に関与するエポキシ基を持つ特定のアクリル系共重合体を含ませたことにより、またこれを押出成形してフィルム化したのちフィルム表面部の上記アクリル系共重合体を電離性放射線の照射によつて硬化させるようにしたことにより、粘着面に対する剥離性能にすぐれ、しかもシリコーンによる電気接点不良などの問題がなく、そのうえ剥離後の粘着面の残留接着力の大きい非シリコーン系剥離性基材とその製造方法を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
B 3 2 B 31/30		B 3 2 B 31/30	4 J 0 0 4
C 0 8 F 4/06		C 0 8 F 4/06	4 J 0 1 5
4/40		4/40	4 J 1 0 0
220/12		220/12	
220/32		220/32	
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S
7/00	C E Y	7/00	C E Y
	3 0 5		3 0 5
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	

(72)発明者 山本 道治  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

( 0 ) 00-345123 ( P 2000-345123A )

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA15 AA20 AA33 AC03  
AC12 AC13 AE03 AH19 BA01  
BB06 BC01  
4F073 AA07 BA18 BA22 BB01 CA41  
CA45  
4F100 AK03A AK04 AK06 AK25A  
AK70A AL01A AL05A AT00B  
BA01 BA02 CA02 DG10 EH17A  
EJ081 EJ531 GB41 GB90  
JK06 JL14  
4F213 AA03 AA21E AD08 AD32  
AG01 AG03 AH81 WA05 WA86  
WB02 WE25  
4J002 BB031 BB051 BB061 BB121  
CD192 GJ00  
4J004 DA02 DB03 FA05  
4J015 CA15 DA13 DA18 DA23 DA33  
EA03 EA06  
4J100 AL05P AL08Q AL10Q AM02R  
BC54Q CA04 CA05 FA03  
JA57